

Docket No.: SGL 00/9

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : OSWIN ÖTTINGER ET AL.  
Filed : CONCURRENTLY HEREWITH  
Title : ACRYLIC RESIN-IMPREGNATED BODIES FORMED OF  
EXPANDED GRAPHITE, PROCESS FOR PRODUCING SUCH  
BODIES AND SEALING ELEMENTS, FUEL CELL  
COMPONENTS AND HEAT-CONDUCTING ELEMENTS  
FORMED OF THE BODIES



CLAIM FOR PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks,  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 119,  
based upon the German Patent Application 100 60 838.8, filed December 7, 2000.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted  
herewith.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "W. Stemer".

For Applicants

WERNER H. STEMER  
REG. NO. 34,956

Date: December 7, 2001

Lerner and Greenberg, P.A.  
Post Office Box 2480  
Hollywood, FL 33022-2480  
Tel: (954) 925-1100  
Fax: (954) 925-1101

/kf

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 60 838.8

**Anmeldetag:** 07. Dezember 2000

**Anmelder/Inhaber:** SGL CARBON AG,  
Wiesbaden/DE

**Bezeichnung:** Mit Acrylharzen imprägnierter Körper aus  
expandiertem Graphit

**IPC:** C 08 J, C 08 K, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Juli 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

## Mit Acrylharzen imprägnierter Körper aus expandiertem Graphit

---

5

### Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein mit Kunstharzen  
imprägnierter Körper aus expandiertem oder aus mindestens  
10 teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit  
und ein Verfahren zum Herstellen eines solchen Körpers.

Werkstoffverbunde aus Graphit und Kunststoffen sind in  
vielen technischen Anwendungen weit verbreitet.  
15 Beispielsweise werden Körnungen aus Elektrographit mit  
Fluorkunststoffen zu hoch korrosionsbeständigen Bauteilen  
für den Chemieapparatebau verarbeitet, die allerdings wegen  
der Kosten der Fluorkunststoffe und der notwendigen  
Verarbeitungstechnik vergleichsweise teuer sind. Ein  
20 inhaltlich noch näher an der hier behandelten Anmeldung  
liegendes Thema ist in der Schrift US 4,265,952  
dargestellt: Expandierter Graphit wird mit z.B. feinem  
PTFE-Pulver gemischt und anschließend verpreßt. Insofern  
unterscheidet sich diese Herstellungstechnik von der in der  
25 hier vorliegenden Anmeldung beschriebenen Imprägnier-  
technik.

Ein anderes Beispiel für einen Werkstoffverbund aus Graphit  
und Kunststoff sind oberflächlich mit Harzen imprägnierte  
30 Folien aus Naturgraphit, die überwiegend in Form von  
Flachdichtungen gegen besonders aggressive Medien ein-  
gesetzt werden. Zu diesem zweiten Beispiel finden sich  
viele Belege in der technischen Literatur.  
Folien aus Naturgraphit werden heute weltweit jährlich zu

Tausenden von Tonnen hergestellt. Das dazu verwendete Verfahren ist in den Patentschriften EP 0 087 489, US 3,404,061 und US 3,494,382 beschrieben. Diese Literaturstellen sollen als Bestandteil dieser Anmeldung  
5 gelten. Kurz gefaßt geschieht folgendes:

Ein Einlagerungsagens wie beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure wirkt in Gegenwart eines Oxidationsmittels wie z.B. konzentrierte Salpetersäure oder Wasserstoffperoxid auf Naturgraphit, vorzugsweise plättchen- oder  
10 flockenförmigen Naturgraphit, ein. Dabei entstehen Graphiteinlagerungsverbindungen in den Graphitflocken oder Graphitplättchen. Durch kurzzeitiges Erhitzen, z.B. beim Einführen in die Flamme eines Gasbrenners, werden die Flocken thermisch zersetzt und durch den bei diesem  
15 Zersetzungs Vorgang in ihrem Inneren entstehenden Gasdruck zu lockeren Graphitpartikeln von wurmartiger Gestalt aufgebläht. Dieses Produkt wird auch als "expandierter" Graphit oder als Graphitexpandat bezeichnet.

20 Expandierter Graphit ist außerordentlich bildsam und läßt sich leicht ohne Zuhilfenahme eines besonderen Binders unter mehr oder weniger starkem Verdichten formen. Das wirtschaftlich bedeutendste so hergestellte Produkt ist eine flexible Graphitfolie, die rationell auf Kalanders-  
25 straßen hergestellt werden kann. Solche Produkte haben Rohdichten zwischen 0,7 und 1,3 g/cm<sup>3</sup>. Es sind aber auch andere Teile verschiedener Geometrie, etwa einzelne Dichtungskörper möglich, die durchschnittlich stärker verdichtet sind und Rohdichten von 1,0 bis 1,8 g/cm<sup>3</sup>  
30 aufweisen. Oder es gibt schwammartige Teile von durchschnittlich geringer Rohdichte, die Werte von 0,1 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup> haben. Alle diese Körper von unterschiedlicher Gestalt und unterschiedlicher Rohdichte haben ein offenes Porensystem. Sie werden im Folgenden als "Vorprodukt"

bezeichnet.

Werkstoffverbunde aus einem solchen Vorprodukt und Kunstharzen oder Kunststoffen erfüllen vielfältige Aufgaben.

5 Kunstharze oder Kunststoffe senken die Permeabilität, verbessern die Oberflächeneigenschaften, z.B. die Kratzfestigkeit, erhöhen die Festigkeit in geringem Umfang, senken die thermische Beständigkeit eines Werkstoffverbundes mit expandiertem Graphit, können die elektrische  
10 Leitfähigkeit vermindern oder schränken die Medienbeständigkeit ein. Eine zweckmäßige Technik zur Herstellung der Werkstoffverbunde ist das Imprägnieren.

Gemäß DE 32 44 595 kann die Haftwirkung von Graphitfolien  
15 an Metallflächen dadurch vermindert werden, daß das Vorprodukt in oberflächennahen Zonen mit Furanharz imprägniert wird.

Nach dem bisherigen Stand der Technik ist das weitgehende  
20 Durchtränken von Formkörpern aus expandiertem und teilweise wieder verdichtetem Graphit schwierig. Zum Überwinden der Schwierigkeiten lehrt die WO 99/16141 (US 6,037, 074), daß ein solcher Körper dann in befriedigender Weise imprägnierbar ist, wenn er mit mineralischen Fasern  
25 durchsetzt ist, die auch durch die Oberfläche der jeweiligen Körper treten. Auf diese Weise werden kleine Kanäle entlang dieser mineralischen Fasern gebildet, in denen das Harz beim Imprägnieren in das Innere der Körper strömen kann. In dieser Schrift wird als Imprägniermittel  
30 ein in Aceton gelöstes Phenolharz - also ein lösungsmittelhaltiges Duromerharz mit Kondensationsreaktionen beim Härten - genannt.

Eine andere Methode zur Erzielung einer guten Durchtränkung von Körpern aus expandiertem Graphit besteht darin, die gewünschten Harze durch Lösungsmittel in niedrigviskose Flüssigkeiten zu überführen, mit denen die Imprägnierung  
5 vollständiger wird. In der japanischen Schrift JP 1987000257526 werden die Duromerharze auf der Basis von Phenolen, Epoxiden, Polyimiden, Melaminen, Polyestern und Furanen genannt, die in einer Mischungslösung mit Polyvinylbutyral verwendet werden.

10

In der japanischen Patentschrift JP 1 308 872 A2 wird die Lösung anderer Aufgaben beschrieben. Es wird ein Werkstoffverbund aus einem Glasfaservlies und einer Folie aus expandiertem Graphit hergestellt, um auf diese Weise  
15 letztere zu verstärken und insgesamt einen flüssigkeitsdichten Werkstoff zu erhalten. Dies wird durch eine Imprägnierung mit Epoxidharz erreicht, wobei das Harz das Vlies durchdringt und gleichzeitig auch oberflächlich, d.h. partiell in die Folie eindringt. Bei der anschließenden  
20 Härtung entsteht aus dem imprägnierten Vlies der tragende Teil des Verbundwerkstoffes, der dann auch oberflächlich dicht ist.

25

Ähnlichen Aufgaben, nämlich der Verbesserung der Festigkeit und der Gasdichtigkeit, dient das Imprägnieren von Folie aus expandiertem Graphit mit Phenolharz oder Epoxidharz, dargestellt in der japanischen Patentschrift JP 60242041A2 (DE 35 12 867 C2). Die Besonderheit liegt hier in einem mehrfach wiederholten Entgasungsprozeß der flüssigen Harze  
30 und der darin befindlichen Folie, sicherlich mit dem Ziel, die Qualität der Imprägnierung zu verbessern.

In der Schrift DE 43 32 346 A1 wird das Imprägnieren der Folien aus expandiertem Graphit zum Zwecke der Haft-

verbesserung zu aufliegenden Elastomerschichten beschrieben. Die Viskosität der verwendeten Epoxidharze beträgt dort 2100 bis 2400 mPa·s.

5 In der japanischen Schrift JP 11354136 A2 mit dem Titel "Fuel Cell, Separator for Fuel Cell, and Manufacture Therefor" wird die Herstellung von expandiertem Graphit in Blattform (sheet-like shape) beschrieben. Dieser teilweise wieder verdichtete expandierte Graphit wird anschließend  
10 zerkleinert (pulverized) und dann alternativ mit Harzen, lösungsmittelfreiem Epoxidharz, festem Epoxidharz, Melaminharz, Acrylharz, Phenolharz, Polyamidharz usw. gemischt. Dieses Gemisch wird nachfolgend verformt. Diese Technik unterscheidet sich durch das Einmischen der Harze  
15 in eine Körnung aus expandiertem Graphit von den erfindungsgemäßen Körpern mit ganz anderer Struktur, wie später gezeigt werden wird.

In WO 98/09926 wird eine Graphitfolie beschrieben, die  
20 zumindest einseitig mit einem Kunststoff beschichtet wird. Dies geschieht zunächst mit einer wässrigen Lösung eines Acrylharzes, die auf die Oberfläche aufgetragen wird, dort verbleibt, aber auch in oberflächennahe Zonen der Folie eindringt und dann eingetrocknet wird.

25

Der vorstehend dargelegte Stand der Technik offenbart verschiedene unter Verwendung von expandiertem Graphit hergestellte Körper, die Kunstharze enthalten und Verfahren zu ihrer Herstellung. Man erkennt unschwer, daß es  
30 schwierig ist, hochwertige, kunstharzhaltige Graphitkörper aus wiederverdichtetem, expandiertem Graphit herzustellen. Alle beschriebenen Verfahren haben teils schwerwiegende Nachteile: Wenn mit Lösungsmitteln verdünnte und damit dünnflüssigere Harze beim Imprägnieren verwendet werden,

geht das Imprägnieren zwar leichter, doch verursachen die Dämpfe der in aller Regel leicht flüchtigen Lösungsmittel beim Imprägnieren selbst, besonders aber bei späteren Verfahrensschritten gravierende Probleme. Insbesondere hinterlassen sie durch ihr Entweichen beim Aushärten der Harze feine Kanäle, die die Permeabilität der hergestellten Körper heraufsetzen. Wenn eine erhöhte Permeabilität weder toleriert werden kann noch gewünscht ist, besteht weiterhin ein generelles Problem: Wenn das Aushärten nicht sehr langsam, d.h. zeitaufwändig vorgenommen wird, entstehen in den Körpern Blasen und Risse, die ihre Qualität erheblich herabsetzen. Entsprechendes gilt für Harzsysteme, die beim Aushärten Gase aus Kondensationsreaktionen freisetzen.

Durch das Entweichen von Lösungsmitteln oder anderen Gasen und Dämpfen entsteht in den Körpern eine Restporosität. Es wird nun häufig versucht, die Restporosität durch einen oder mehrere zusätzliche Imprägniergänge zu beseitigen. Die damit verbundene Vergrößerung des Aufwandes liegt auf der Hand und der Erfolg ist durchaus begrenzt.

Lösungsmittelhaltige Harze erfordern vor allem stets auch Maßnahmen zu deren sicherer Handhabung und zum schadlosen Entfernen oder zum Rückgewinnen der Lösungsmittel, was den Aufwand noch weiter erhöht. Der Ausweg über den Zusatz von Fasern verbessert vielleicht die Imprägniereigenschaften des Körpers, beseitigt aber nicht die für das Verwenden lösungsmittelhaltiger Dämpfe oder Gase abspaltender Harze geschilderten Probleme. Zudem hat man stets ein bestimmtes Fasern enthaltendes Produkt, das aufwändiger herstellbar ist.

Die besprochenen Probleme mit in den Harzsystemen enthaltenen Lösungsmitteln gelten auch für wasserhaltige Harze, z.B. nach WO 98/09926. Darüber hinaus wird nach



dieser Schrift eine Graphitfolie mit einem Harzsystem versehen, welches die Ausbildung einer oberflächlichen Kunststoffschicht zum Zwecke der Verstärkung zur Folge hat.

Beim Aufbringen des Harzes dringt dieses auch in die  
5 Oberfläche der Folie ein. Die Kunststoffschicht hat zum einen die Wirkung, daß ein zweites Coating mit besserer Haftung aufgebracht werden kann, und zum anderen die Wirkung einer elektrischen Isolation.

Beide Aspekte, das in Wasser gelöste Harzsystem und die  
10 elektrische Isolation an der Körperoberfläche, werden für die Verwendung der Körper gemäß der vorliegenden Anmeldung als nachteilig angesehen.

Die Aufgabe der dieser Patentanmeldung zugrundeliegenden  
15 Erfindung war es deshalb, einen Körper aus expandiertem oder aus mindestens teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit zu schaffen, dessen flüssigkeitszugängliches Porensystem vollständig oder teilweise mit einem nicht, teilweise oder vollständig ausgehärteten  
20 Kunstharz gefüllt ist. Dieser Körper sollte keine Fehlstellen wie Blasen oder Risse enthalten, die durch Reaktionen des Kunstharzes beim Aushärten verursacht werden können. Der Körper sollte mit vergleichsweise geringem Aufwand herstellbar sein. Er sollte korrosionsbeständig,  
25 elektrisch und thermisch leitfähig und in Abhängigkeit vom Verdichtungsgrad von flüssigkeitsdurchlässig bis hin zu gasdicht sein.

Die Aufgabe wird mit einem Körper der eingangs genannten  
30 Art dadurch gelöst, daß das Vorprodukt oder der aus dem imprägnierten Vorprodukt durch mindestens teilweises Verdichten erhaltene Körper entweder lösungsmittelfreie, niedrigviskose, lagerstabile Acrylharzsysteme oder gehärtete Acrylharzsysteme enthält. Die Harzsysteme

gelangen durch Imprägnieren des Vorproduktes mit lösungsmittelfreien, niedrigviskosen, lagerstabilen und polymerisierbaren Acrylharzsystemen in den Körper.

- 5 Um die vorgenannten Nachteile lösungsmittelhaltiger Harzsysteme auszuschließen und um die Vorteile von Harzsystemen niedriger Viskosität zu erreichen, wurden die folgenden speziellen lösungsmittelfreien Harzsysteme gemäß der hiermit vorgelegten Erfindung eingesetzt:

10

Die Hauptkomponente ist Triethylenglycoldimethacrylat und die Startersysteme kommen aus der Gruppe der Azoinitiatoren. Beispiele sind 2,2'-Dimethyl-2,2'-azodipropionitril und/oder 1,1'-Azobis-(1-cyclohexancarbonitril) und/oder 15 Azoisobuttersäuredinitril. Eine mögliche Auswahl der prozentualen Anteile der einzelnen Komponenten an der Gesamtmischung wird in den Beispielen genannt.

20

Die bei Verarbeitungstemperatur niedrigen Viskositäten der Harzsysteme sichern eine gute und rationelle Imprägnierung des Vorproduktes und die bei der Härtung ablaufenden Polymerisationen lassen keine niedermolekularen Spaltprodukte entstehen, die eine Blasenbildung oder gar Risse im Körper verursachen könnten. Die Erprobung der Harzsysteme wird in den Beispielen näher beschrieben.

25

30

Die angegebene Mischung hat bei Raumtemperatur eine Viskosität zwischen 10 und 20 mPa·s, die deutlich unter der von lösungsmittelfreien, niedrigviskosen, lagerstabilen und polymerisierbaren Harzsystemen aus der Gruppe der Isocyanate und deren Reaktionspartner und/oder Epoxide liegt. Die Hauptkomponente des Acrylharzsystems läßt sich an Hand der zeitlichen Entwicklung der Viskositäten in der Einheit [mPa·s] bei Raumtemperatur charakterisieren:

Frische Mischung 13, nach acht Tagen 13 und nach 48  
Tagen 14.

Die anhand dieser Viskositätsmessungen nachgewiesene,  
geringe Rate der Veränderungen des Harzes bei Raumtempera-  
5 tur und über einen Zeitraum von mehreren Wochen wird mit  
dem Begriff hohe "Lagerstabilität" bezeichnet.

Der für das Herstellen des Vorprodukts verwendete expan-  
dierte Graphit besteht aus aufgefächerten, wurmartigen  
10 Gebilden, in denen feinste Graphitplättchen in der Form  
eines defekten Ziehharmonikabalges zusammenhängen. Beim  
Zusammenpressen zum Vorprodukt schieben sich diese  
Plättchen in- und übereinander. Sie verzahnen sich  
untereinander und kommen so wieder in einen ohne Zerstörung  
15 nicht mehr lösbaren Kontakt. Es entsteht auf diese Weise im  
Vorprodukt ein poröses Graphitgerüst oder -Netzwerk, das  
wegen der guten Kontakte der Graphitplättchen untereinander  
eine gute elektrische und auch eine gute thermische  
Leitfähigkeit hat. Da diese Eigenschaften ihren Grund in  
20 der Gerüstfunktion des Graphits im Vorprodukt haben, werden  
sie durch das Imprägnieren mit Kunstharz nicht negativ  
beeinflusst. Bei einem späteren Komprimieren des mit Harz  
imprägnierten Vorprodukts können sie sogar noch verbessert  
werden.

25

Das Vorprodukt ist überall von offenen Poren, die unter-  
einander in vielfältiger Weise verbunden sind, durchzogen.  
Durch dieses Netzwerk von miteinander verbundenen Poren,  
dringt beim Imprägnieren das Kunstharz in den Vorprodukt-  
30 körper ein und kann ihn unter geeigneten Bedingungen auch  
vollständig ausfüllen. Aus dem Netzwerk von Poren wird dann  
ein Netzwerk aus Kunstharz. Beide Netzwerke, das Graphit-  
netzwerk und das Poren- bzw. Kunstharznetzwerk, ergeben in  
Kombination die hervorragenden Eigenschaften der so her-

gestellten Endprodukte. Durch ihr gezieltes Einstellen wird es auch möglich, das Eigenschaftsniveau der Endprodukte zu steuern. Beispielsweise hat ein wenig vorverdichteter und damit hochporöser Vorproduktkörper eine geringere  
5 elektrische und thermische Leitfähigkeit und einen geringeren Anisotropiegrad als ein höher verdichteter Vorproduktkörper. Er kann dafür jedoch mehr Kunstharz aufnehmen und erhält ein modifiziertes Festigkeitsverhalten. Bei stark verdichteten Vorproduktkörpern sind diese  
10 Verhältnisse umgekehrt. Aus ihnen werden nach dem Imprägnieren und Aushärten des Kunstharzes Produkte mit verbesserter elektrischer und thermischer Leitfähigkeit sowie guten mechanischen Festigkeiten erhalten. Alle hier beschriebenen erfindungsgemäßen Körper sind gegen  
15 Flüssigkeiten und Gase hoch impermeabel, wenn ihr Porennetzwerk vollständig mit Kunstharz gefüllt ist.

Für das Imprägnieren der Vorproduktkörper können alle bekannten Verfahren wie beispielsweise die in DE 35 12 867  
20 beschriebenen verwendet werden. Vorzugsweise werden jedoch Tauchverfahren, insbesondere Tauchverfahren mit vorherigem Evakuieren des den Vorproduktkörper enthaltenden Kessels und Fluten des evakuierten Kessels mit dem Kunstharz verwendet. Gegebenenfalls wird der Kessel nach dem Fluten  
25 mit dem Kunstharz noch mit einem Gasdruck beaufschlagt. Will man nur eine oberflächennahe oder teilweise Imprägnierung des Vorproduktkörpers erreichen, wird die Imprägnierdauer verkürzt oder es werden die Flächen, von denen das Imprägnieren ausgehen soll, entsprechend mit  
30 Kunstharz eingestrichen oder besprüht oder es wird der Körper nur teilweise getaucht. Nach dieser Behandlung wird das überschüssige Harz von der Oberfläche entfernt.

Ein wesentlicher Aspekt dieser Erfindung ist das rationelle und schadenfreie Imprägnieren und Härten. Das auf Grund der Polymerisationsreaktionen mögliche rasche blasen- und rißfreie Härten wurde oben besprochen. Das rationelle  
5 Imprägnieren hängt wesentlich von der Viskosität des Harzsystems ab. Das vorliegende Acrylharzsystem hat mit weniger als 20 mPa·s eine sehr niedrige Viskosität weshalb der Imprägniererfolg sehr gut ist.

10 Je nach dem Verdichtungsgrad des Vorprodukts und dem davon abhängigen offenen Porenvolumen kann das Vorprodukt bis zu 100% seines eigenen Gewichtes an Harz aufnehmen. Wird jedoch eine hohe elektrische Leitfähigkeit des Endprodukts gewünscht, so geht man zweckmäßigerweise von einem stärker  
15 vorverdichteten Vorproduktkörper mit einem geringeren offenen Porenvolumen aus, der dann z.B. nur 20 Gew.-% Harz bezogen auf sein eigenes Gewicht aufnehmen kann. Ein solcher Körper kann nach dem Aushärten des Harzes für Flüssigkeiten und Gase in hohem Maße impermeabel sein,  
20 siehe Tabelle 2, und weist gute Festigkeitseigenschaften auf.

Die Kinetik der Härtungsreaktion ist bei den verwendeten Acrylharzsystemen extrem temperaturabhängig. Während bei  
25 Raumtemperatur nahezu keine Härtungsreaktion abläuft, setzt sie bei höheren Temperaturen und Wirksamwerden der Azoinitiatoren schlagartig ein. Ein zähviskoser Übergangszustand der Harzsysteme kann praktisch nicht beobachtet werden. Die Harzsysteme härten schlagartig durch. Die  
30 Aushärtung der Acrylharzsysteme erfolgt in um so kürzeren Zeiten je höher die Temperatur ist. Beispiele sind:

Temperatur	60°C	80°C	100°C	150°C
Härtezeit	Tage	35 Minuten	10 Minuten	1 Minute

Sollen größere Serien von Bauteilen oder Körpern nach den oben beschriebenen Techniken hergestellt werden, so wird man bestrebt sein, einige Verfahrensschritte rationell zusammenzufassen. Dies ist insbesondere bei der Formgebung von imprägnierten Vorproduktkörpern bei gleichzeitiger Aushärtung möglich. Zweckmäßigerweise gibt man dazu das imprägnierte Vorprodukt - meist in Form eines Halbzeuges oder Zuschnittes - in eine schon heiße Form und schließt diese. Dadurch nimmt das Halbzeug die gewünschte Geometrie an, wird gleichzeitig durchgewärmt und härtet endgültig aus.

Graphite gibt es in einer größeren Vielfalt auf der Basis künstlicher Herstellung und natürlicher Vorkommen, beide werden in der Patentschrift US 3,404,061 erwähnt. Im folgenden wird nur auf den Naturgraphit eingegangen, der als Rohstoff in den hier beschriebenen Körpern enthalten ist.

Naturgraphit wird bergmännisch gewonnen und wird mit beträchtlichem Aufwand vom "tauben" Gestein getrennt. Dennoch bleiben auch an den Naturgraphitflocken kleinste Mengen vom Gestein hängen oder sind mit den Flocken verwachsen. Für jede Provenienz des Naturgraphites sind diese „Fremdbestandteile“ charakteristisch und können ebenfalls als Aschewert festgestellt werden. Eine Methode zur Bestimmung solcher Aschewerte ist in der DIN 51 903 unter dem Titel "Prüfung von Kohlenstoffmaterialien

Bestimmung des Aschewertes" beschrieben.

Wegen der Endanwendungen der erfindungsgemäßen Kunstharz  
enthaltenden Graphitkörper ist es nicht unerheblich, welche  
5 Aschewerte und welche Aschezusammensetzung der enthaltene  
Graphit besitzt.

Werden solche Körper z.B. als an sich korrosionsbeständige  
Dichtungen in Anlagen eingesetzt, die mit korrosiven Medien  
beaufschlagt sind, so können bestimmte Aschebestandteile  
10 zusammen mit dem korrosiven Medium zu einem Lochfraß in dem  
an den korrosionsbeständigen Dichtungen angrenzenden  
Flanschen oder Buchsen von Stopfbuchspackungen und  
letztlich zum Versagen der Dichtverbindung führen.

15 Ein anderes Beispiel für eine mögliche negative Wirkung  
eines zu hohen Aschewertes oder einer ungünstigen  
Aschezusammensetzung des Graphites in einem erfindungs-  
gemäßen, kunstharzhaltigen Körper findet man in der  
Brennstoffzellentechnik. So können beispielsweise  
20 Bipolarplatten von Proton-Exchange-Membrane-Fuel-Cells aus  
dem erfindungsgemäßen Material hergestellt sein. Enthält  
nun eine solche Platte einen zu hohen Aschegehalt, so kann  
während des Betriebes der Brennstoffzelle ein Teil  
schädlicher Aschebestandteile aus der Platte gelöst werden  
25 und die in der Nähe der Oberflächen der Bipolarplatte  
befindlichen empfindlichen Katalysatoren vergiften, was zu  
einem frühen Leistungsabfall der Zelle führt.

Wegen der möglichen negativen Auswirkungen eines zu großen  
30 Aschegehaltes liegt der Aschegehalt des für das Herstellen  
der erfindungsgemäßen Körper verwendeten Graphits bei  
4 Gewichtsprozent und weniger, vorzugsweise bei weniger als  
2 Gewichtsprozent und in besonderen Fällen bei nicht mehr  
als 0,15 Gewichtsprozent.

Es kann zweckmäßig sein, den erfindungsgemäßen Körper mit Füllstoffen anzureichern, wobei die Auswahl der Füllstoffe auf die Anwendung (z.B. Brennstoffzelle) abzustimmen ist.

5 Füllstoffe können zum expandierten Naturgraphit nahe verwandte, elektrisch leitfähige Stoffe wie z.B. Stoffe aus der Gruppe der natürlich vorkommenden Flockengraphite, der künstlich hergestellten Elektrographite, Ruße oder Kohlenstoffe, der Graphit- oder Kohlenstofffasern sein. Des  
10 weiteren können Siliciumkarbid in Korn- oder Faserform oder auch elektrisch nicht leitfähige keramische oder mineralische Füllstoffe in Korn-, Plättchen- oder Faserform wie Silikate, Carbonate, Sulfate, Oxide, Gläser oder ausgewählte Mischungen davon verwendet werden.

15 Die erfindungsgemäßen Körper können überall dort verwendet werden, wo elektrisch und thermisch leitfähige Bauteile von geringem Gewicht mit guter Korrosionsbeständigkeit benötigt werden. Weitere für verschiedene Anwendungen wesentliche  
20 Eigenschaften sind geringe Aschewerte und relativ hohe Dichtigkeit. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Körper für Komponenten von Brennstoffzellen, für Dichtungen und für Wärmeleitelemente, z.B. zum Ableiten der Überschusswärme von integrierten Schaltungen verwendet.

25 Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen weiter erläutert. Zusätzlich zu den Beispielen werden die Methoden zur Gewinnung der Daten der elektrischen Eigenschaften und der Gasdichtigkeit in Kürze behandelt.

30 Zur Bestimmung der Gasdichtigkeit wurde der harzimprägnierte Graphitkörper als Trennplatte (Prüfkörper) zwischen zwei Kammern einer Prüfvorrichtung gepreßt. In der ersten Kammer herrschte ein konstant gehaltener Heliumgasdruck von



absolut 2 bar. In der zweiten Kammer befand sich ein Metallnetz, welches den Prüfkörper mechanisch stützte. Außerdem war diese Kammer bei Umgebungsdruck mit einer mit Flüssigkeit gefüllten Bürette verbunden, wie sie z. B. bei  
5 der Leckagemessung von Flachdichtungen nach DIN 3535 verwendet wird.

Das aus der ersten Kammer kommende und durch den Prüfkörper diffundierende Heliumgas wurde in der zweiten Kammer aufgefangen und mittels Verdrängung der Flüssigkeit in der  
10 Bürette gemessen. So konnte das Volumen des Heliumgases bestimmt werden, welches in einer Zeiteinheit durch die Probe diffundierte. Unter Berücksichtigung der Heliumdichte und der Prüffläche wurde eine Leckagerate ermittelt, die in der Einheit  $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  angegeben wird.

15 Der Werkstoffverbund aus teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit und Kunstharz hat anisotrope Eigenschaften, d.h. die einzelnen Graphitplättchen des expandierten Graphites haben - bedingt durch die  
20 Herstellungstechnik - eine Vorzugsorientierung. Parallel zu dieser Vorzugsorientierung ist z.B. der elektrische Widerstand niedrig, senkrecht dazu ist er höher.

Im vorliegenden Fall wurden die erfindungsgemäßen, ausgehärteten Formkörper durch Messen des elektrischen  
25 Widerstandes senkrecht zur Vorzugsorientierung der Graphitlagen vergleichend charakterisiert. Dazu wurde der Körper zwischen zwei vergoldete Elektroden mit 50 mm Durchmesser mit definierter und jeweils gleicher Flächenpressung eingespannt. Die mit Hilfe eines Gerätes  
30 (Resistomat 2318) der Fa. Burster (Gernsbach, Deutschland) festgestellten elektrischen Widerstände  $R$  werden im Folgenden mit der Dimension  $[\text{m}\Omega]$  angegeben.

Beispiel 1

Folgende Vorproduktplatten wurden bei Raumtemperatur durch Tauchen imprägniert:

	Typ der Vorproduktplatte	Dicke [mm]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Aschewert [Gew.-%]
Beispiel 1a	F02510C	0,25	1,0	< 2,0
Beispiel 1b	L10010C	1,0	1,0	< 2,0
Beispiel 1c	L40005Z	4,0	0,5	< 0,15

Tabelle 1:

Für die Imprägnierung mit einem Acrylharzsystem verwendete Vorproduktplatten aus teilweise wieder verdichtetem expandierten Graphit

Das verwendete Harzsystem hatte folgende Zusammensetzung:

99,2 % Triethylenglycoldimethacrylat

(Methacrylsäureester)

0,3 % 2,2'-Dimethyl-2,2'-azodipropionitril

0,5 % 1,1'-Azobis-(1-cyclohexancarbonitril)

Der Methacrylsäureester stammte von der Fa. Röhm GmbH (Darmstadt, Deutschland) und hatte die Handelsbezeichnung PLEX 6918-O. Die beiden anderen Komponenten des Harzsystems hatten die Funktion eines Starters. 2,2'-Dimethyl-2,2'-azodipropionitril stammte von der Fa. Pergan GmbH (Bocholt, Deutschland) und hatte die Handelsbezeichnung Peroxan AZDN. 1,1'-Azobis-(1-cyclohexancarbonitril) kam von der Fa. Wako Chemicals GmbH (Neuss, Deutschland) und trug die Bezeichnung V40. Die Viskosität des Harzsystems lag bei Raumtemperatur im Bereich von 10 - 15 mPa·s. Die Vorproduktplatten wurden vollständig in das Harzbad

eingetaucht und nach einer, fünf bzw. neun Stunden aus dem Tauchbad entnommen und das oberflächlich anhaftende Harz abgewischt. Die Platten wurden anschließend in einen Umluftofen bei 100 °C eingebracht und 30 min ausgehärtet.

- 5 Die imprägnierten Vorproduktplatten zeigten trotz dieser Schockhärtung keinerlei Blasen oder Risse. Die an den Platten ermittelten Werte des Harzgehaltes, des Durchgangswiderstandes  $R$  und der Heliumpermeabilität  $\lambda$  wurden in Tabelle 2 zusammengefaßt und mit den Werten nicht
- 10 imprägnierter Platten verglichen.

Typ der Vorproduktplatte	Imprägnierdauer 1 h			Imprägnierdauer 5 h			Imprägnierdauer 9 h		
	Harzgehalt [%]	R [mΩ]	$\lambda$ [mg/(m <sup>2</sup> ·s)]	Harzgehalt [%]	R [mΩ]	$\lambda$ [mg/(m <sup>2</sup> ·s)]	Harzgehalt [%]	R [mΩ]	$\lambda$ [mg/(m <sup>2</sup> ·s)]
F02510C	23,8	0,10	0,010	33,3	0,19	-	36,1	0,37	< 0,001
L10010C	10,2	0,35	0,016	16,3	0,48	0,005	19,9	0,43	< 0,001
L40005C	24,8	0,77	-	37,4	0,76	-	39,3	0,77	-

Typ der Vorproduktplatte	ohne Imprägnierung				
	Harzgehalt [%]	R [mΩ]	$\lambda$ [mg/(m <sup>2</sup> ·s)]		
F02510C	0	< 0,1	1,5		
L10010C	0	0,28	0,323		
L40005C	0	0,43	-		

Tabelle 2:

Vergleich von mit einem Acrylharzsystem imprägnierten Vorproduktplatten (unterschiedlicher Dicke und Rohdichte) mit nicht imprägnierten Vorproduktplatten (von ebenfalls unterschiedlicher Dicke und Rohdichte); verglichen werden die Durchgangswiderstände R und die Heliumpermeabilitäten  $\lambda$  nach verschiedener Imprägnierdauer.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist der Harzgehalt der Verbundwerkstoffe empfindlich abhängig von der Rohdichte des Vorproduktes, von dessen Geometrie (Plattenstärke) und von der Imprägnierzeit. Der Durchgangswiderstand der imprägnierten Platten steigt mit zunehmendem Harzgehalt vergleichsweise geringfügig an, da die Elektronenleitung durch das bestehende Graphitnetzwerk getragen wird. Die Heliumpermeabilität der Platten wird durch die Imprägnierbehandlung drastisch reduziert. Je nach Harzgehalt der Platte reduziert sich die Permeabilität um mehr als 2 Zehnerpotenzen im Vergleich zu entsprechenden Vorproduktplatten ohne Imprägnierung.

#### 15 Beispiel 2

Als Harzsystem wurde das gleiche Harzsystem wie in Beispiel 1 verwendet. Das Vorprodukt hatte eine Dicke von 2,7 mm und eine Dichte von 0,65 g/cm<sup>3</sup>, der Aschewert des Graphites war kleiner 0,15 Gew.-%. Nach einer Imprägnierdauer von einer Stunde bei Raumtemperatur wurde die nun imprägnierte Platte aus dem Harzbad genommen und nach Abwischen des oberflächlich anhaftenden Harzes gewogen. Der ermittelte Harzanteil betrug 20 Gew.-%. Die imprägnierte Platte wurde in ein auf 150°C vorgeheiztes Preßwerkzeug gelegt. Das mit einer Antihafschicht ausgerüstete Werkzeug wurde geschlossen und der imprägnierte Graphit in die Form gepreßt, wobei eine weitere Verdichtung des Verbundwerkstoffes stattfand. Nach fünf Minuten Einwirkzeit von Preßkraft und Temperatur wurde das Werkzeug geöffnet und der ausgehärtet Formkörper entnommen. Der Formkörper war frei von Rissen und Blasen und zeigte keinen mit dem Auge sichtbaren Harzfilm an der Oberfläche.

Neben diesen oben genannten Beispielen ist eine Vielzahl von weiteren Körpern und Verfahrensweisen nach der Lehre dieser Erfindung darstellbar. Demgemäß ist die Erfindung  
5 nicht auf die in den Beispielen dargestellten Ausführungsformen beschränkt. Es sollen deshalb auch die nicht dargestellten Varianten in diese Patentanmeldung eingeschlossen sein, die der Fachmann aufgrund der ihm  
10 durch diese Offenbarung gebotenen Informationen herstellen könnte.

## Patentansprüche

1. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper aus expandiertem  
oder aus mindestens teilweise wieder verdichtetem  
5 expandiertem Graphit,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
dieser Körper entweder mindestens ein  
lösungsmittelfreies, niedrigviskoses, lagerstabiles,  
polymerisierbares Acrylharzsystem enthält oder durch  
10 Härten mindestens eines solchen Harzsystemes erhaltene  
Polymere enthält.
2. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-  
anspruch 1,  
15 dadurch gekennzeichnet, daß  
das Acrylharzsystem Triethylenglycoldimethacrylat und  
mindestens ein Startersystem enthält.
3. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-  
20 ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das Acrylharzsystem als Starter Azoinitiatoren enthält.
4. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-  
25 anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das Acrylharzsystem als Startersystem 2,2'-Dimethyl-  
2,2'-azodipropiononitril und/oder 1,1'-Azobis-  
(1-cyclohexancarbo-nitril) und/oder  
30 Azoisobuttersäuredinitril enthält.
5. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-  
ansprüchen 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
35 das Acrylharzsystem in dem Acrylharz enthaltenden

Körper bei Raumtemperatur eine Lagerstabilität von mehr als zwei Tagen, vorzugsweise von mehr als zwei Wochen aufweist.

- 5 6. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
der imprägnierte Graphitkörper bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt  
10 10 bis 20 Gew.-% Acrylharz enthält.
7. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
15 das Vorprodukt keramische oder mineralische, elektrisch nicht leitfähige oder elektrisch leitfähige Füllstoffe enthält.
8. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
20 dieser Körper mindestens zwei jeweils für sich zusammenhaltende Netzwerke umfaßt, von denen das eine aus einem zusammenhängenden Gerüst aus expandiertem oder aus expandiertem und danach mindestens teilweise  
25 wieder verdichtetem, elektrisch gut aber auch thermisch noch gut leitfähigem Graphit besteht und das andere aus einem zusammenhängenden Netzwerk aus in den Graphit eingedrungenem Kunststoff besteht.
- 30 9. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß  
dieser Körper lediglich in oberflächennahen Zonen oder  
35 in einem Teil des Körpers mindestens ein Acrylharz-



system enthält.

10. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 9,  
5 dadurch gekennzeichnet, daß  
dieser Körper an seiner Oberfläche keinen geschlossenen Harzfilm enthält und elektrisch leitend kontaktierbar ist.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach Patentanspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
ein Körper aus expandiertem oder aus mindestens  
teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit  
15 offenem Porensystem hergestellt oder ausgewählt wird,  
dieses Vorprodukt mit mindestens einem lösungsmittelfreien, niedrigviskosen, lagerstabilen, polymerisierbaren Acrylharzsystem imprägniert,  
dieses nicht gehärtete Zwischenprodukt entweder  
20 zunächst so belassen oder es zu einem Formkörper verarbeitet wird  
und schließlich das harzhaltige, nicht gehärtete Zwischenprodukt oder der aus dem nicht gehärteten Zwischenprodukt hergestellte, harzhaltige Formkörper  
25 einer Härtingsbehandlung für die Harzsysteme unterworfen wird.
12. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach Patentanspruch 11,  
30 dadurch gekennzeichnet, daß  
der Acrylharze enthaltende Körper gleichzeitig geformt und das enthaltene Harzsystem durch  
Temperaturbeaufschlagung ausgehärtet wird.

13. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein  
Kunstharz enthaltenden Körpers nach Patentanspruch 11  
und 12,  
dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 ein Vorprodukt aus expandiertem oder aus mindestens  
teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit  
offenem Porensystem und mit einem Aschewert von nicht  
mehr als vier Prozent, vorzugsweise von nicht mehr als  
zwei Prozent eingesetzt wird.
- 10
14. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunst-  
harz enthaltenden Körpers nach Patentansprüchen 11 bis  
13,  
dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 ein Vorprodukt aus expandiertem oder aus mindestens  
teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit  
offenem Porensystem und mit einer Rohdichte im Bereich  
von 0,1 bis 1,8 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise mit einer Rohdichte  
im Bereich von 0,3 bis 1,5 g/cm<sup>3</sup> und besonders
- 20 bevorzugt mit einer Rohdichte im Bereich von 0,5 bis  
1,3 g/cm<sup>3</sup> verwendet wird.
15. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunst-  
harz enthaltenden Körpers nach Patentansprüchen 11 bis
- 25 14,  
dadurch gekennzeichnet, daß
- das Vorprodukt aus expandiertem oder aus mindestens  
teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit  
offenem Porensystem mit Acrylharzen imprägniert wird,
- 30 die bei Raumtemperatur eine Viskosität von unter 100  
mPa·s, vorzugsweise von unter 50 mPa·s, besonders  
bevorzugt von unter 20 mPa·s aufweisen.

16. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach Patentansprüchen 11 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
5 das Vorprodukt aus expandiertem oder aus mindestens teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit offenem Porensystem beim Imprägniervorgang bis zu 100Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% seines Eigengewichtes an  
10 Acrylharzen aufnimmt.
17. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach einem oder mehreren der Patentansprüche 11 bis 16,  
15 dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylharze in dem Acrylharze enthaltenden Körper unter der Einwirkung von Temperaturen von bis zu 200°C in weniger als zehn (10), bevorzugt in weniger als drei (3) Minuten ausgehärtet werden.  
20
18. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach einem oder mehreren der Patentansprüche 11 bis 17,  
25 dadurch gekennzeichnet, daß der expandierte Graphit mit keramischen oder mineralischen, elektrisch nicht leitfähigen oder elektrisch leitfähigen Füllstoffen gemischt, zu einem füllstoffhaltigen Vorprodukt verarbeitet wird und dann  
30 mit Harz imprägniert wird.
19. Verwendung von Acrylharzsysteme enthaltenden Körpern nach den vorgenannten Patentansprüchen,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
35

die Körper, die ausgehärtete Kunstharze enthalten, als Dichtungselemente, als Komponenten in Brennstoffzellen, oder als Wärmeleitelemente eingesetzt werden.

Mit Acrylharzen imprägnierter Körper aus expandiertem Graphit

# Zusammenfassung

5

Körper aus expandiertem Graphit werden mit niedrigviskosen, lösungs-mittelfreien, lagerstabilen, polymerisierenden Acrylharzen bis zu Harzgehalten von 50Gew.-% imprägniert.

10

Um das zu ermöglichen, verwendet man ein Vorprodukt aus expandiertem Graphit mit offenem Porensystem, mit einem besonders bevorzugten Bereich von Rohdichten von 0,5 bis 1,3 g/cm<sup>3</sup> und mit einem Aschewert von höchstens 4Gew.-%. Solche Körper können anteilig auch Zuschlagstoffe enthalten. Die imprägnierten, geformten und rasch härtbaren Graphitkörper werden als Dichtungselemente, als Komponenten in Brennstoffzellen oder als Wärmeleitelemente eingesetzt.

15

SOCKET NO:

SERIAL NO:

APPLICANT:

LEARNER AND O'NEILL

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL (305) 241-1111